

TRANSMITTAL LETTER  
(General - Patent Pending)

Docket No.  
2784

Re Application Of: MOELLER, M., ET AL

Serial No.  
10/699,907

Filing Date  
11/03/2003

Examiner

Group Art Unit

Title: FUEL CELL SYSTEM WITH MEMBRANE UNIT FOR SEPARATING...

TO THE COMMISSIONER FOR PATENTS:

Transmitted herewith is:

**CERTIFIED COPY OF THE PRIORITY DOCUMENT 102 51 567.0**

in the above identified application.

- No additional fee is required.
- A check in the amount of \_\_\_\_\_ is attached.
- The Director is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. \_\_\_\_\_ as described below.
  - Charge the amount of \_\_\_\_\_
  - Credit any overpayment.
  - Charge any additional fee required.



Signature

Dated: FEBRUARY 19, 2004

I certify that this document and fee is being deposited on FEB. 19, 2004 with the U.S. Postal Service as first class mail under 37 C.F.R. 1.8 and is addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.



Signature of Person Mailing Correspondence

MICHAEL J. STRIKER

Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence

cc:

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 51 567.0  
**Anmeldetag:** 06. November 2002  
**Anmelder/Inhaber:** ROBERT BOSCH GMBH,  
Stuttgart/DE  
**Bezeichnung:** Brennstoffzellenanlage mit einer  
Membraneinheit  
**IPC:** H 01 M 8/02

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Oktober 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Weinert", is placed below the official title of the President of the German Patent and Trademark Office.

Anmelderin:

Robert Bosch GmbH  
Postfach 30 02 20  
70442 Stuttgart

### "Brennstoffzellenanlage mit einer Membraneinheit"

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzellenanlage mit einer Membraneinheit zur Abtrennung eines mit Wasserstoff angereicherten Brennstoffs einer Brennstoffzelleneinheit von einem wasserstoffhaltigen Stoffgemisch nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

#### Stand der Technik

Besonders im Zusammenhang mit künftigen Antriebskonzepten von Fahrzeugen gewinnt die Brennstoffzellentechnologie immer mehr an Bedeutung. Brennstoffzellen bieten die Möglichkeit, chemisch gebundene Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln, die anschließend mit Hilfe eines Elektromotors in mechanische Antriebsenergie überführt werden kann.

Aufgrund der technischen Probleme bei der Wasserstoffspeicherung in Fahrzeugen ist man dazu übergegangen, den Wasserstoff bei Bedarf z.B. durch eine sogenannte Reformierung oder partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Derartige Kohlenwasserstoffe liegen in Form herkömmlicher Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel vor, es könnten jedoch auch andere Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Methan oder Methanol, hierzu verwendet werden.

In herkömmlichen Brennstoffzellenanlagen werden häufig sogenannte PEM-Brennstoffzellen verwendet, die jedoch auf Kohlenmonoxidanteile im wasserstoffreichen Medium mit "Vergiftungsscheinungen" der katalytischen Anode reagieren, so dass die Umsetzung von Wasserstoff an der Elektrode erschwert bzw. verhindert wird. Aus diesem Grund müssen entsprechende Brennstoffzellenanlagen die Produktion eines weitestgehend kohlenmonoxidfreien, wasserstoffreichen Mediums gewährleisten.

So wird bereits der Kohlenmonoxidanteil im wasserstoffreichen Reformat mit Hilfe von Reaktoren nahezu vollständig reduziert. Beispielsweise wird in einem ersten Schritt hierbei meist dem Reformer eine Reaktoreinheit nachgeschaltet, die mittels einer sogenannten "Shift-Reaktion" das aus der Umformung des Kraftstoffs resultierende Kohlenmonoxid unter Zusatz von Wasser zu  $\text{CO}_2$  aufoxidiert, wobei wiederum Wasserstoff freigesetzt wird. Hierbei bleiben jedoch Restmengen an Kohlenmonoxid im Reformatgas in einer Konzentration enthalten, die immer noch zu einer nicht tolerierbaren Vergiftung der Brennstoffzelle führt.

Zur Umformung der noch vorhandenen Kohlenmonoxidrestmengen werden gegebenenfalls weitere Reaktoreinheiten verwendet, die bislang z.B. mittels katalytischer Oxidation des Kohlenmonoxids unter Zugabe von Sauerstoff an einem geeigneten Oxidationskatalysator die Kohlenmonoxidrestmengen nahezu vollständig reduzieren. Um den Kohlenmonoxidanteil auf Werte < 50 ppm zu reduzieren, werden vorzugsweise mehrstufige Kohlenmonoxidoxidationseinheiten eingesetzt, wobei zu jeder Stufe beispielsweise separat Sauerstoff zugeführt wird. Der Sauerstoff wird hierbei im Allgemeinen in Form von Luftsauerstoff zudosiert.

Zur Entfernung der beim Reformierungsprozess erzeugten, unerwünschten Gase wie CO und CO<sub>2</sub> werden zum Teil bereits Metallmembranen eingesetzt. Der Wasserstoff diffundiert durch diese Metallmembranen hindurch, während andere, unerwünschte Gase die Metallmembranen im Wesentlichen nicht durchdringen können. Wasserstoff kann hierbei jedoch lediglich in atomarer Form im Metall diffundieren, so dass die Metallmembran zur Umformung des molekularen in den atomaren Wasserstoff zusätzlich mit katalytisch wirkenden Edelmetallen wie Platin, Silber oder dergleichen belegt werden muss. Diese Katalysatoren sind wirtschaftlich sehr teuer, was z.B. hohe Herstellungskosten für entsprechende Membranen bedeutet. Weiterhin sind bei der Verwendung von Metallmembranen vergleichsweise hohe Arbeitsdrucke und Arbeitstemperaturen erforderlich, was zu einem vergleichsweise hohen konstruktiven Aufwand mit relativ langen Startphasen führt.

#### Aufgabe und Vorteile der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es demgegenüber, eine Brennstoffzellenanlage mit einer Membraneinheit, die eine semipermeable Membran umfasst, vorzuschlagen, die gegenüber dem Stand der Technik mit verringertem konstruktiven Aufwand und wirtschaftlich günstig realisierbar ist.

Diese Aufgabe wird, ausgehend von einer Brennstoffzellenanlage der eingangs genannten Art, durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen sind vorteilhafte Ausführungen und Weiterbildungen der Erfindung möglich.

Dementsprechend zeichnet sich eine erfindungsgemäße Brennstoffzellenanlage dadurch aus, dass die semipermeable

Membran wasserstoffmolekuldurchlässig ist. Eine erfindungsgemäße, semipermeable Membran, die für Wasserstoffmoleküle, d.h. für H<sub>2</sub>-Moleküle, durchlässig ist, kann in vorteilhafter Weise ohne katalytisch aktive Materialien realisiert werden. Die im Allgemeinen besonders wirtschaftlich ungünstigen Edelmetalle bzw. die Herstellung einer entsprechend katalytischen Belegung oder dergleichen sind hierbei entbehrlich. Dementsprechend werden sowohl der Aufwand zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran als auch die wirtschaftlichen Kosten hierfür entscheidend reduziert.

Darüber hinaus kann gegebenenfalls auf die Erzeugung eines vergleichsweise hohen Betriebsdruckes und/oder einer entsprechenden Betriebstemperatur zum Betrieb der Membraneinheit verzichtet bzw. diese können zumindest deutlich reduziert werden. Diese Maßnahmen verringern somit den konstruktiven und wirtschaftlichen Aufwand der erfindungsgemäßen Brennstoffzellenanlage erheblich.

In einer besonderen Weiterbildung der Erfindung ist die Membran als Kunststoffmembran ausgebildet. Eine entsprechende Kunststoffmembran, d.h. die semipermeable Membran besteht im Wesentlichen nicht aus einem Metall, sondern aus einem Kunststoff, ist besonders wirtschaftlich günstig herstellbar, so dass eine weitere Kostenreduzierung verwirklicht werden kann.

Weiterhin ist bei Kunststoffmembranen von Vorteil, dass diese bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen permeabel für Wasserstoffmoleküle sind, z.B. bei Temperaturen kleiner 120°C. Dagegen sind Edelmetallmembranen bei Temperaturen von ca. 300°C für Wasserstoff in atomarer Form permeabel. Dementsprechend geringer ist der Aufwand zur Erzeugung und/oder Erreichung der entsprechenden Betriebstemperaturen. Dies führt unter anderem dazu, dass eine Kunststoffmembran

vergleichsweise schnell ihre Betriebstemperatur erreichen kann und somit die notwendige Abtrennung vom nachteiligen Restgasgemisch bzw. Anreicherung des Wasserstoffs ermöglicht. Hierdurch wird die Dynamik der gesamten Brennstoffzellenanlage in vorteilhafter Weise verbessert.

Vorzugsweise ist wenigstens eine Anpassung des Kunststoffs an die Arbeitstemperatur der Membraneinheit und/oder die Art bzw. Zusammensetzung des Stoffgemisches vorgesehen. Beispielsweise erfolgt die Auswahl des Kunststoffmaterials in vorteilhafter Weise in Abhängigkeit des vorgesehenen Verwendungszwecks.

Vorteilhafterweise ist die semipermeable Membran zwischen einer Umformeinheit zur Umformung eines kohlenwasserstoffhaltigen Kraftstoffs, insbesondere Benzins, Diesels oder dergleichen, in das wasserstoffhaltige Stoffgemisch und zwischen der Brennstoffzelleneinheit angeordnet. Hierdurch ist beispielsweise eine Wasserstoff-Anreicherung des mittels sogenannter Reformierung erzeugten, relativ wenig wasserstoffhaltigen Reformatgases bzw. dessen Abreicherung von unerwünschten Gasbestandteilen wie CO und CO<sub>2</sub> realisierbar.

Generell ist denkbar, dass auch eine sogenannte Oxidationsstufe bzw. andere Reinigungsstufen das Reformatgasgemisch oder dergleichen wenigstens teilweise von unerwünschten Gasbestandteilen wie CO oder CO<sub>2</sub> reinigen. Diese sind häufig in Strömungsrichtung vor der Membraneinheit bzw. vor der semipermeablen Membran anzuordnen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung umfasst die Umformeinheit die Membraneinheit in einer Baueinheit. Beispielsweise ist die semipermeable Membran gemäß der Erfindung in der Umformeinheit integriert. Gegebenenfalls ist die semipermeable Kunststoffmembran im Ausströmbereich bzw.

an einer Ausströmöffnung der Umformeinheit angeordnet.

Aufgrund der allgemein üblichen Arbeitstemperaturen von Kunststoffmembranen können diese in vorteilhafterweise relativ nahe im Bereich der Brennstoffzelleneinheit angeordnet werden. Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße semipermeable Kunststoffmembran unmittelbar vor der Brennstoffzelleneinheit angeordnet werden. Gegebenenfalls kann die semipermeable, wasserstoffmoleküldurchlässige Membran in der Brennstoffzelleneinheit integriert werden. Das heißt insbesondere, die Brennstoffzelleneinheit umfasst die Membraneinheit bzw. semipermeable Kunststoffmembran gemäß der Erfindung innerhalb einer Baueinheit.

Vorteilhafterweise weist die Membraneinheit wenigstens ein Regelement zum Einstellen eines vorgegebenen Betriebsdrucks auf. Generell sind im Vergleich mit Metallmembranen, wie bereits erwähnt, geringere Drücke auf der Eingangsseite der Membraneinheit notwendig. Beispielsweise werden gemäß der Erfindung Betriebsdrücke kleiner 10bar mittels dem Regelement eingestellt, z.B. mittels einem Regelventil, einer steuerbaren Pumpeinheit oder dergleichen.

In einer besonderen Weiterbildung der Erfindung ist eine Rückführvorrichtung zur wenigstens teilweisen Rückführung eines wasserstoffhaltigen Abstroms der Brennstoffzelleneinheit zu einer Zuführöffnung der Brennstoffzelleneinheit vorgesehen. Dies bedeutet, dass insbesondere eine sogenannte Rezirkulationsschleife bzw. Weiterverwertung des im Allgemeinen wasserstoffhaltigen Anodenrestgases ermöglicht wird. Hierdurch wird insbesondere der Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzellenanlage in vorteilhafterweise weiter verbessert.

Vorzugsweise umfasst die Rückführvorrichtung die Membraneinheit. Gegebenenfalls werden wenigstens zwei

semipermeable, wasserstoffmolekuldurchlässige Membranen gemäß der Erfindung verwendet. Eine Membran zwischen dem Reformer und der Brennstoffzelleneinheit und eine zweite im Strömungspfad der Rückführung.

Bei der Variante der Erfindung, wobei die erfindungsgemäße semipermeable Membran in der Brennstoffzelleneinheit integriert ist, ist in vorteilhafter Weise die Verwendung einer einzigen erfindungsgemäßen Membran möglich, die beispielsweise sowohl vom Reformatgas als auch vom Anodenrestgas beaufschlagbar ist.

Generell wird mit Hilfe der erfindungsgemäßen, semipermeablen Membran der Systemwirkungsgrad einer Brennstoffzellenanlage insbesondere mit vorgeschaltetem Reformer deutlich verbessert und der gesamte Systemaufbau bzw. die Gasreinigung und/oder Wasserstoffanreicherung wird entscheidend vereinfacht.

Grundsätzlich ist die Auswahl des Kunststoffes in Abhängigkeit der Wasserstoffpermeation bei entsprechender Arbeitstemperatur und/oder der Art der unerwünschten Gase durchzuführen. Vorzugsweise diffundieren letztere im Arbeitspunkt der erfindungsgemäßen Membran lediglich in vergleichsweise geringem Maß durch die erfindungsgemäße, semipermeable Membran.

### Ausführungsbeispiel

Ein Ausführungsbeispiel ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand der einzigen Figur nachfolgend näher erläutert:

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Membraneinheit. In Figur 1 ist eine Membraneinheit zur Anreicherung von Wasserstoff  $H_2$  eines wasserstoffhaltigen Fluidstroms 1 aufgeführt, der zu einer

nicht näher dargestellten Brennstoffzelleneinheit weiterströmt. Beispielsweise ist der Fluidstrom 1 ein Reformgas 1, das mittels einem nicht näher dargestellten Reformer erzeugt und insbesondere neben Wasserstoff  $H_2$  auch nachteilige Gase wie z.B.  $NO_x$ ,  $N_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  umfasst.

Der Fluidstrom 1 wird mittels einer Kunststoffmembran 2 zu einem Brennstoffstrom 3, der einen deutlich höheren Wasserstoffgehalt  $H_2$  als der Fluidstrom 1 aufweist, und einen Reststrom 4 aufgespalten. Durch die Membran 2, diffundiert Wasserstoff  $H_2$  in molekularer Form.

In Figur 1 wird weiterhin deutlich, dass der Wasserstoff  $H_2$  abgereicherte Reststrom 4 separat vom Brennstoffstrom 3 aus der Membraneinheit ausströmt. Der Reststrom 4 weist einen im Vergleich zum Fluidstrom 1 höheren Gehalt an unerwünschten Gasbestandteilen wie  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  oder dergleichen auf.

Mittels einem Druckregelventil 5 oder dergleichen wird der Betriebsdruck  $p_1$  in vorteilhafter Weise eingestellt. An der Membran 2 fällt ein Differenzdruck  $\Delta p$  ab, so dass in Strömungsrichtung hinter der Membran 2 ein Druck  $p_2$  vorhanden ist. Der Druck  $p_2$  ist um den Betrag  $\Delta p$  kleiner als der Betriebsdruck  $p_1$ .

Ansprüche

1. Brennstoffzellenanlage mit einer Membraneinheit zur Abtrennung eines mit Wasserstoff ( $H_2$ ) angereicherten Brennstoffs (3) einer Brennstoffzelleneinheit von einem wasserstoffhaltigen Stoffgemisch (1), wobei die Membraneinheit eine semipermeable Membran (2) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die semipermeable Membran (2) wasserstoffmoleküldurchlässig ist.
2. Brennstoffzellenanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (2) als Kunststoffmembran (2) ausgebildet ist.
3. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Anpassung des Kunststoffs an die Arbeitstemperatur der Membraneinheit vorgesehen ist.
4. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die semipermeable Membran (2) zwischen einer Umformeinheit zur Umformung eines kohlenwasserstoffhaltigen Betriebsstoffs in das wasserstoffhaltige Stoffgemisch (1) und der Brennstoffzelleneinheit angeordnet ist.
5. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens die Umformeinheit die Membraneinheit umfasst.
6. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens die Brennstoffzelleneinheit die Membraneinheit umfasst.

7. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membraneinheit wenigstens ein Regelement (5) zum Einstellen eines vorgegebenen Betriebsdrucks aufweist.

8. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Rückführvorrichtung zur wenigstens teilweisen Rückführung eines wasserstoffhaltigen Abstroms (1) der Brennstoffzelleneinheit zu einer Zufuhröffnung der Brennstoffzelleneinheit vorgesehen ist.

9. Brennstoffzellenanlage nach einem der vorgenannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückführvorrichtung die Membraneinheit umfasst.

Zusammenfassung

Es wird eine Brennstoffzellenanlage mit einer Membraneinheit zur Abtrennung eines mit Wasserstoff ( $H_2$ ) angereicherten Brennstoffs (3) einer Brennstoffzelleneinheit von einem wasserstoffhaltigen Stoffgemisch (1), wobei die Membraneinheit eine semipermeable Membran (2) umfasst, vorgeschlagen, die gegenüber dem Stand der Technik mit verringerterem konstruktiven Aufwand und wirtschaftlich günstig realisierbar ist. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass die semipermeable Membran (2) für Wasserstoffmoleküle ( $H_2$ ) durchlässig ist.

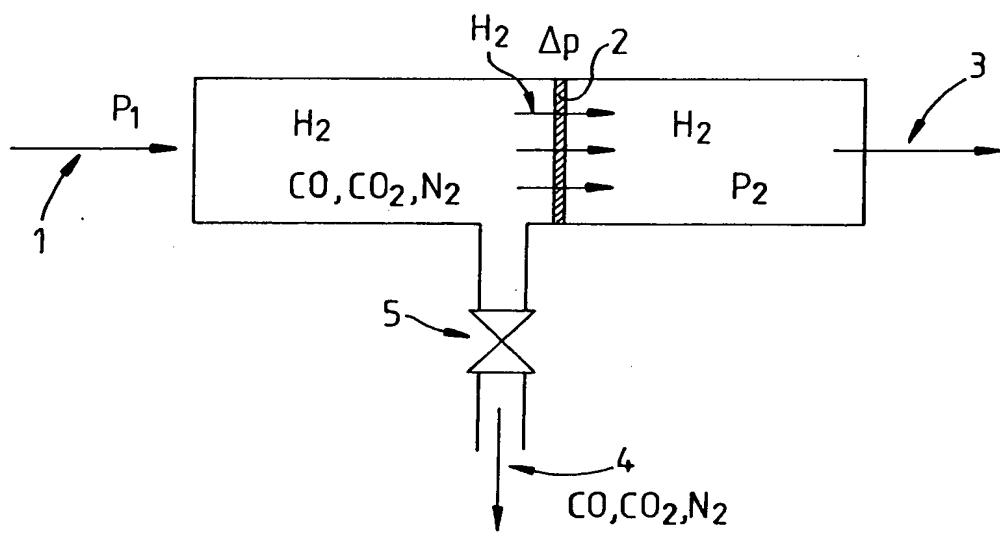


Fig. 1